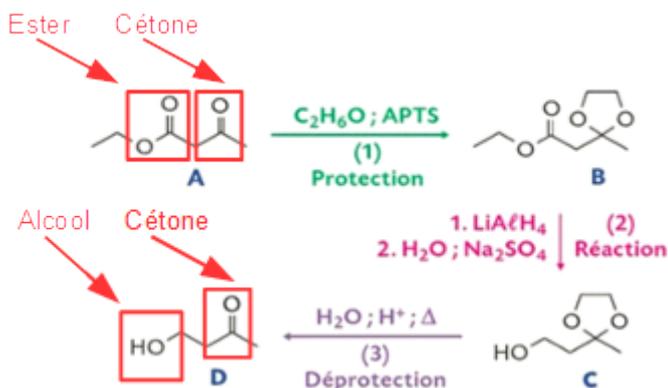
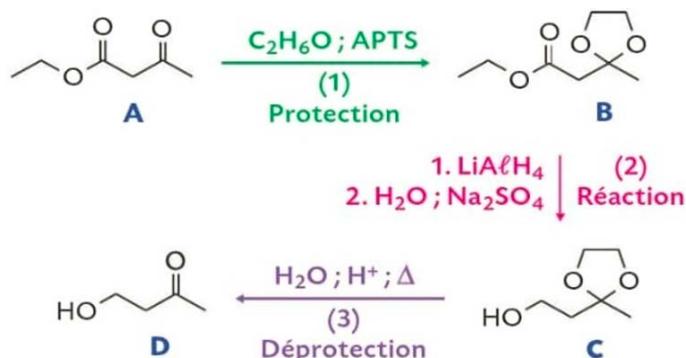


Réduction d'un composé bifonctionnel

On donne ci-dessous la séquence réactionnelle en trois étapes d'une synthèse dont l'un des **précurseurs A** possède deux groupes caractéristiques :

1. **Recopier les formules topologiques** des molécules des espèces **A** et **D**, repérer les groupes caractéristiques présents puis nommer les familles fonctionnelles correspondantes.



Espèce A :

Groupes caractéristiques :

Ester (R-COO-R')

Cétone (R-CO-R')

Familles fonctionnelles :

Ester et Cétone

Espèce D :

Groupes caractéristiques :

Alcool (R-OH)

Cétone (R-CO-R')

Familles fonctionnelles :

Alcool et Cétone

2. **a.** La transformation associée à l'étape (1) est **non totale**. Le milieu réactionnel est ici constitué d'un mélange d'espèces liquides miscibles, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n(B) \times n(\text{H}_2\text{O})}{n(A) \times n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}$$

Justifier pourquoi **l'élimination d'eau et/ou l'ajout d'éthane-1,2-diol** $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ permet(tent) d'optimiser le rendement de cette étape.

Etape (1) = **réaction de protection :**

Réaction non totale donc il y a un équilibre chimique : $A + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + \text{APTS (catalyseur)} \rightleftharpoons B + \text{H}_2\text{O}$

Pour favoriser la formation du produit **B (meilleur rendement)**, on peut :

1. **Éliminer l'eau H_2O formée :**

Retirer l'eau (produit) c'est **déplacer l'équilibre vers la droite**, donc vers la formation de plus de **B**.

Pour retirer l'eau : on utilise un agent déshydratant (Na_2SO_4).

2. **Ajouter un excès de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$:**

En augmentant la concentration de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, on favorise aussi la réaction dans le sens **A \rightarrow B**.

- b. L'acide **paratoluène sulfonique (APTS)** catalyse la réaction. Indiquer si l'ajout d'APTS a une influence sur le rendement de la synthèse.

L'APTS est un catalyseur : accélère la vitesse de la réaction, mais il n'influence pas la position de l'équilibre.

3. **a.** Justifier que l'étape (2) de la synthèse correspond à **une réaction de réduction**. Sachant que de l'éthanol se forme simultanément à C.

La molécule B contient un acétal et un ester (-COO-)

LiAlH_4 ne touche pas à l'acétal mais réduit l'ester en alcool.

Les acétals restent protégés car ils sont stables en milieu basique, et **LiAlH_4** agit dans un milieu basique.

C'est une **réaction de réduction** car le LiAlH_4 transforme l'**ester** en **alcool** : **gain d'hydrogène** et une **perte de liaison C-O**, caractéristiques d'une réduction.

b. Justifier l'**utilité de l'étape de protection** intervenant dans cette synthèse en représentant la **formule topologique de la molécule qui aurait été obtenue sans cette étape**.

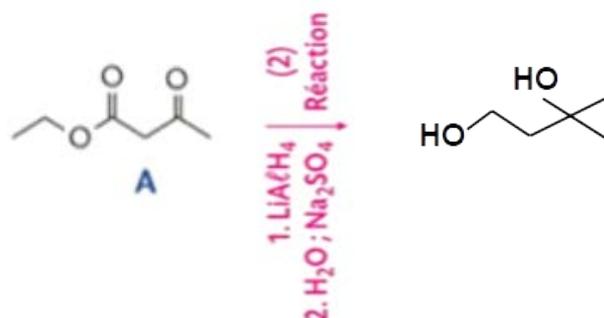
Utiliser pour cela la **banque de réactions à la Fiche 9 p. 460**.

L'étape de **protection** permet de transformer la **fonction cétone**

Sans protection ? On applique LiAlH_4 sur **A** :

L'**ester et la cétone** sont réduits en **alcool**.

La réduction donne **deux groupes OH**.



Fiche 9 Banque de réactions

A Modification de groupe fonctionnel

Précurseur	Cible	Schéma de synthèse de réactions courantes
Alcool	Cétone	<p>Réaction d'oxydation des alcools</p> <ul style="list-style-type: none"> • Réaction d'oxydation d'un alcool secondaire <p>Exemple :</p> <p>D'autres réactifs permettent d'oxyder un alcool secondaire* en cétone (exemples : CrO_3, pyridine, CH_2Cl_2 ; KMnO_4, H^+, H_2O, etc.).</p>
	Aldéhyde OU Acide carboxylique	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction d'oxydation d'un alcool primaire <p>Exemples :</p> <p>Les alcools primaires* s'oxydent en aldéhyde si l'oxydant est en milieu non aqueux, et en acide carboxylique sinon. D'autres réactifs permettent d'oxyder un alcool primaire en aldéhyde (exemple : DMSO, chlorure d'oxalyte, NEt_3) ou en acide carboxylique (exemple : KMnO_4, H^+, H_2O).</p>

Alcool	Alcène	<p>Réaction de déshydratation des alcools</p> <p>Exemple :</p>
Alcool	Halogénoalcane	<p>Réaction de formation d'halogénoalcane</p> <p>Exemple 1 :</p> <p>D'autres réactifs permettent de transformer un alcool en bromoalcane : PBr_3, etc.</p> <p>Exemple 2 :</p> <p>D'autres réactifs permettent de transformer un alcool en chloroalcane : SOCl_2, PCl_5, etc.</p>
Alcool ET Acide carboxylique	Ester	<p>Réaction d'estérification</p> <p>Exemple :</p> <ul style="list-style-type: none"> • La transformation n'est pas totale car l'ester et l'eau formés peuvent réagir pour reformer l'acide carboxylique et l'alcool. • L'APTS est un acide qui libère des ions hydrogène qui catalysent la réaction.

* L'atome de carbone fonctionnel d'un **alcool primaire** est lié à un **seul autre** atome de carbone ; celui d'un **alcool secondaire** est lié à **deux autres** atomes de carbone et celui d'un **alcool tertiaire** à **trois autres** atomes de carbone.

Précurseur	Cible	Schéma de synthèse de réactions courantes
Alcool ET Halogénoalcane	Étheroxyde**	<p align="center">Synthèse de Williamson</p> <p>Exemple :</p> <p> <ul style="list-style-type: none"> • La première réaction est une réaction acido-basique. NaNH_2 joue le rôle de base. D'autres bases peuvent être utilisées : KH, NaH, etc. La deuxième réaction est une réaction de substitution. • Ces réactions permettent de protéger la fonction alcool en la transformant en fonction étheroxyde. </p>
Cétone OU Aldéhyde	Alcool	<p align="center">Réaction de réduction des composés carbonylés</p> <p>Exemple :</p> <p> <ul style="list-style-type: none"> • L'éthanol joue le rôle de solvant. • NaBH_4 ne réduit que les aldéhydes et les cétones. </p>
Aldéhydes OU Cétones OU Esters	Alcool	<p align="center">Réaction de réduction des composés carbonylés ou des esters</p> <p>Exemple :</p> <p> <ul style="list-style-type: none"> • La réaction a lieu en deux étapes : une réduction (en 1.) et une hydrolyse (en 2.). • Le THF joue le rôle de solvant. • LiAlH_4 réduit aussi bien les aldéhydes, les cétones que les esters. </p>

Aldéhyde OU Cétone ET Diol**	Acétal**	<p align="center">Réaction d'acétalisation</p> <p>Exemple :</p> <p>Cette réaction ne se produit pas avec un ester.</p>
Halogénoalcane	Dérivé organomagnésien**	<p align="center">Synthèse d'un dérivé organomagnésien</p> <p>Exemple :</p> <p>L'éthoxyéthane $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ joue le rôle de solvant.</p>

** Ces fonctions ne sont pas au programme de Terminale.

B Modification de chaîne

Précurseur	Cible	Schéma de synthèse de réactions courantes
Aldéhyde ET Dérivé organo-magnésien**	Alcool primaire ou secondaire	<p>Exemple :</p>
Cétone ET Dérivé organo-magnésien**	Alcool tertiaire	<p>Exemple :</p>

** Ces fonctions ne sont pas au programme de Terminale.